

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 H01H 11/04, 1/02, C22C 5/06		A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日	WO00/65623 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号	PCT/JP00/02584		(74) 代理人	
(22) 国際出願日	2000年4月20日(20.04.00)		田中大輔(TANAKA, Daisuke) 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平11/117023	1999年4月23日(23.04.99)	JP	(81) 指定国	CN, JP, US
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 Tokyo, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中村哲也(NAKAMURA, Tetsuya)[JP/JP] 坂口 理(SAKAGUCHI, Osamu)[JP/JP] 草森裕之(KUSAMORI, Hiroyuki)[JP/JP] 松沢 修(MATSUZAWA, Osamu)[JP/JP] 高橋昌宏(TAKAHASHI, Masahiro)[JP/JP] 山本俊哉(YAMAMOTO, Toshiya)[JP/JP] 〒254-0076 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内 Kanagawa, (JP)				

(54) Title: METHOD FOR PREPARING Ag-ZnO TYPE ELECTRIC CONTACT MATERIAL AND ELECTRIC CONTACT MATERIAL

(54) 発明の名称 Ag-ZnO系電気接点材料の製造方法及びその電気接点材料

(57) Abstract

A method for preparing an Ag-ZnO type electric contact material comprising subjecting an Ag-Zn alloy prepared by melting and casting a mixture of Ag and Zn in a predetermined proportion to an internal oxidation treatment to thereby disperse ZnO into Ag, characterized in that a molten and cast product of an Ag-Zn alloy having a Zn content of 5 to 10 wt % in terms of metal weight, the balance of the alloy being Ag, is divided into pieces, the pieces are subjected to an internal oxidation treatment, the treated pieces are collected and subjected to a compression molding to form a billet, and the billet, after being subjected to a compression processing and a sintering treatment, is subjected to an extrusion processing, so that ZnO is dispersed homogeneously into Ag. The method can be used for preparing an Ag-ZnO type electric contact material having a ZnO dispersed into Ag more homogeneously, which exhibits improved resistance to melt deposition and consumption while maintaining low contact resistance, with a suitable preparation cost.

BEST AVAILABLE COPY

ZnOが、より均一且つ微細にAg中に分散させることができ、低接触抵抗性を維持し、耐溶着性及び耐消耗性を向上させることができ可能であり、製造コスト的にも好適なAg-ZnO系電気接点材料の製造方法を提供することを目的としている。所定組成量のAgとZnとを溶解鋳造したAg-Zn合金を内部酸化処理して、Ag中にZnOを分散させるものであるAg-ZnO系電気接点材料の製造方法において、金属重量換算で、Znが5~10重量%、Agが残部である溶解鋳造したAg-Zn合金を、小片化して内部酸化処理した後、内部酸化された小片を集め圧縮成形してビレットを形成し、そのビレットに圧縮加工及び焼結処理を施し、その後、押出加工することによって、Ag中にZnOを均一に微細分散させるようにした。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	イスランド	NE	ニジニール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

A g - Z n O 系電気接点材料の製造方法及びその電気接点材料

技術分野

本発明は、A g - Z n O 系電気接点材料の製造方法に関するものである。

背景技術

A g - Z n O 系電気接点材料は低接触抵抗性に優れるものであるが、耐溶着性や耐消耗性については十分に満足した特性を有しないことが従来より知られている。そのため、耐溶着性や耐消耗性が特に要求されるリレーやスイッチ等の開閉接点として用いる場合、A g - Z n O 系電気接点材料の耐溶着性、耐消耗性をいかに向上させることができるかが、技術的な課題とされている。

このA g - Z n O 系電気接点材料に対して、耐溶着性や耐消耗性の向上を図るために採られる基本的な考え方は、より均一且つ微細に、Z n OをA g 中に分散させるというものである。このZ n Oの均一な微細分散を実現することに関しては、A g - Z n O 系電気接点材料の製造法である、粉末冶金法、内部酸化法において種々の技術が提案されている。

粉末冶金法は、粉末にしたA g 及びZ n Oを混合して、成型焼結するものである。従って、混合する粉末の粒子径を小さくし、十分な混合を行うことで、Z n Oを、ある程度の均一な状態で、微細的に分散させることは可能である。しかし、粉末冶金法におけるZ n Oの分散状態は、粉末にするA g 及びZ n Oの粒径によって制限され、より均一に且つ微細にすることには一定の限界があるものと考えられている。また、A g とZ n Oとは焼結特性があまり良くなく、製造される材料中に空隙が存在することもあり、それが耐溶着性や耐消耗性を低下させる場合があり、開閉接点の特性を十分に満足したものを製造するには至っていない。そして、粉末冶金法は、製造コスト的に高くなる傾向を有しており、経済的には好ましいものとはいえない。

他方、内部酸化法は、所定組成量のA g - Z n 合金を溶解鑄造し、これを

圧延加工、打ち抜き、切り出し加工を行うことで特定の形状に成形した後、酸化雰囲気中で加熱することによって、Ag-Zn合金中のZnを選択的に優先酸化させて、Ag中にZnOを分散するものである。この内部酸化法においては、例えば、特公昭57-13613号公報にあるように、ZnOを微細分散させる性質をもつ第3の金属元素を添加することで、ZnOの微細分散が行われている。

内部酸化法において、第3の金属元素を添加し、ZnOの微細分散を行った場合、Ag中のZnOは、その形状が針状になりやすく、その針状酸化物が縞状に析出した分散形態を呈することが多い。そして、このような分散状態は、Zn量の増加に比例して顕著になる傾向を有している。この縞状に分散した針状酸化物では、粉末冶金法のように球状のZnOが微細分散したものと異なり、耐溶着性や耐消耗性の向上を図るには十分なものとはいえない。また、微細分散を引き起こすための第3の金属元素は、その添加量によっては、Ag-ZnO系電気接点材料の特性に悪影響を及ぼす場合もあるため、従来の内部酸化法では、ZnOの均一な微細分散について、一定の限界があるものと考えられている。

以上のような事情からAg-ZnO系電気接点材料は、粉末冶金法によるものが多く用いられている。しかしながら、上記したように粉末冶金法でも、粉末粒子の制御性、焼結特性等の製造上の課題があり、製造コスト的にも安価に済むように改善要求されているのが現状である。

このような事情を背景として本発明はなされたものであり、本発明は、ZnOが、より均一且つ微細にAg中に分散させることができ、低接触抵抗性を維持し、耐溶着性及び耐消耗性を向上させることができ、製造コスト的にも好適なAg-ZnO系電気接点材料の製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明者らは、Ag-ZnO系電気接点材料を内部酸化による製造方法を改善することで、従来においては実現できなかっ

たレベルの均一且つ微細な状態で、ZnOを分散させたAg-ZnO系電気接点材料を得ることに至った。具体的には、所定組成量のAgとZnとを溶解鋳造したAg-Zn合金を内部酸化処理して、Ag中にZnOを分散させるものであるAg-ZnO系電気接点材料の製造方法において、金属換算で、Znが5～10重量%、Agが残部である溶解鋳造したAg-Zn合金を、小片化して内部酸化処理した後、内部酸化された小片を集め圧縮成形してビレットを形成し、そのビレットに圧縮加工及び焼結処理を施し、その後、押出加工して製造するのである。この製造方法によると、Ag中のZnOが、非常に均一且つ微細に分散できることを本発明者らは見出したのである。

溶解鋳造したAg-Zn合金を小片化して内部酸化処理し、その小片を集め圧縮成型してビレットにし、圧縮加工及び焼結処理を施すと、そのビレット中におけるZnOは縞状の分散状態となる。ところが、このビレットを押出加工すると、縞状に分散していたZnOが、Ag中に、均一且つ微細に分散するのである。本発明者らによると、この現象は、AgとZnOの良好な濡れ性に起因するものと推測している。

ビレットから押出加工によって線状材等を形成する場合、そのビレットから線状材への変形過程では、材料の長手方向に非常に大きなせん断力が加わることになる。この押出加工における変形によって、ビレット中に縞状で分散しているZnOがせん断され、Ag中に微細に分散されることになる。本発明者らの研究によると、例えば、Ag-SnO₂系の電気接点材料のように、Agとの濡れ性が悪い酸化物の場合においては、本発明のAg-ZnO系電気接点材料と同じような均一な微細分散状態が実現できないことを確認している。SnO₂のようなAgとの濡れ性が悪い酸化物の場合、押出加工によって長手方向に大きなせん断力が加わっても、酸化物は微細にならないのである。一方、Agと濡れ性の良いZnOの場合、押出加工によって長手方向に大きなせん断力が加わると、Agの変形に引きずられてZnOにもせん断力が加わることになり、ビレット中に縞状に存在していたZnOが、さらに微細に破壊され、従来では得られなかつたレベルの、非常に均一且つ微細な分散状態となるのである。

本発明のAg-ZnO系電気接点材料を得る場合、特に、次の条件を満たす必要がある。その一つは、内部酸化処理した小片を集め圧縮成型したビレットに対して施す圧縮加工及び焼結処理は、ビレット中に空孔や欠陥が残留しなくなるまで行うことである。例えば、ビレットに施す圧縮加工及び焼結処理を複数回繰り返して、十分にビレット内部の空孔や欠陥を解消しておく必要がある。

そして、最終の押出加工においては、押出面積比がある程度大きな状態で行うことが必要であり、より好ましくは、ビレット断面と押し出される線状材断面との面積比が51:1以上にして行うことが好ましい。このような大きな押出面積比であると、Ag中のZnOが、非常に均一且つ微細に分散することができ、生産効率も高くなるからである。また、一般的な押出加工装置の加工能力は、押出面積比で約350:1程度にまで行えるものであるが、本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法においても、その程度の押出面積比で行うことは可能である。

本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法により得られたものは、Ag中のZnOが、従来の内部酸化法では実現できないレベルの、均一且つ微細な分散状態であるため、優れた低接触抵抗性を維持し、耐溶着性及び耐消耗性を向上されたものとなる。本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法によれば粉末冶金法による場合よりも低い製造コストで済み、得られるAg-ZnO系電気接点材料の特性は、粉末冶金法のものと同等レベルにすることが可能となる。

本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法では、Ag及びZnのみで構成する場合、Znが5~10重量%、Agが残部である組成にすることが好ましい。Znが5%未満であると、実用的なレベルの耐溶着性及び耐消耗性の向上が図れない。Znが10%を越えると、内部酸化処理が困難となり、例え内部酸化処理ができても接触抵抗の増加が顕著となり、加工性も悪くなるからである。

そして、本発明者らは、上記したAg-ZnO系電気接点材料の製造方法について種々の検討を行った結果、Ag-Zn-Cu合金、Ag-Zn-C

u-Ni合金を用いると、さらに優れた特性を有するAg-ZnO系電気接点材料が製造できることを見出した。

Ag-Zn-Cu合金を用いて上記した本発明のAg-ZnO系電気接点材料を製造した場合は、Cuが添加されても、ZnOはAg中に均一な微細分散をすることになる。このようにCuを添加してZnOが均一に微細分散した場合、ZnOのみのものと比べると、低接触抵抗性を維持する機能を向上させることができる。

本発明者らの研究によると、AgとZnとで製造したAg-ZnO系電気接点材料を開閉接点に用いた場合、AC 250V、10Aで開閉動作を繰り返すと、接点表面にZnOが皮膜として堆積し、接触抵抗を増加させる現象があることを確認している。その接点表面を観察すると、アークによって損傷を受けた接点表面部にZnOが層状となって存在している状態が認められ、これが接触抵抗増加の原因となっていることを突き止めている。

ところが、Cuを添加した本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法によると、開閉動作におけるZnOによる接触抵抗の増加現象を効果的に防止できるものが製造できるのである。これは、CuがZnO中に固溶した状態で、Ag中に均一微細分散していることに起因するものと推測している。即ち、開閉動作時に発生する接点表面におけるZnOの皮膜の形成を、ZnOに固溶したCuが抑制するのである。

このCuを添加した本発明のAg-ZnO系電気接点材料の製造方法によって得られたものは、優れた低接触抵抗性を維持し、耐溶着性、耐消耗性にも優れたものとなる。そして、汎用タイプのリレー又はスイッチに要求されるAC 250V、10A程度の負荷に対して、十分に実用的なレベルの性能を有したものとなる。

このCuを添加したAg-ZnO系電気接点材料の製造方法においては、Znが5～10重量%、Cuが0.01～3.00重量%、Agが残部である組成にすることが好ましい。より好ましくは、Znが7～9重量%で、Cuが0.20～0.50重量%の範囲であることが、Cuを添加して得られる作用が最も良好なものとなる。

Zn が5重量%未満であると実用的なレベルの耐溶着性、耐消耗性の向上が図れなくなる。 Zn が10重量%を越えると、内部酸化処理が困難になり、 Cu を添加しても ZnO の均一な微細分散をすることができなくなる。また、例え ZnO が均一な微細分散状態になっても、 Zn が10重量%を越えると実用的なレベルの低接触抵抗を維持することが困難となり、材料の加工性も悪くなるからである。さらに、 Cu が0.01重量%未満であると、 Cu の添加による ZnO の微細化の効果が小さくなり、3.00重量%を越えると、接点としての使用中に、 ZnO 中に固溶している Cu が分離し易く、接点表面へ CuO を堆積させる現象が生じ、逆に接触抵抗を増加させるためである。

次に、 $Ag-Zn-Cu-Ni$ 合金を用いて上記した本発明の $Ag-ZnO$ 系電気接点材料を製造した場合には、開閉接点として用いた際の耐消耗性を、さらに向上させることが可能となる。

Ni は、一般的に、内部酸化によって $Ag-ZnO$ 系電気接点材料を製造する場合に、 ZnO を微細析出させる添加元素として知られている。しかしながら、本発明者らの研究によると、 Cu を添加した $Ag-ZnO$ 系電気接点材料と、 Ni 及び Cu を添加した $Ag-ZnO$ 系電気接点材料とを比較する限り、 Ni が ZnO を微細析出させる効果は認められなかった。しかしながら、 Ni が含まれていると、汎用タイプのリレー、スイッチ要求されるAC 250V、10A程度の負荷に対して、耐消耗性が向上することが判明したのである。これは、 Ni の一部が ZnO 中に固溶した状態で、この酸化物が Ag 中に均一に微細分散したために、耐消耗性が向上したものと推測している。

この Cu 及び Ni を添加した $Ag-ZnO$ 系電気接点材料の製造方法において、 Zn が5～10重量%、 Cu が0.01～3.00重量%、 Ni が0.01～0.50重量%の範囲で、 Ag が残部である組成にすることが好ましい。より好ましくは、 Zn が7～9重量%、 Cu が0.20～0.50重量%、 Ni が0.05～0.20重量%の範囲であることが、 ZnO 、 Cu 及び Ni との複合的な作用が最もバランスのとれた状態となる。

Ni 量が0.01重量%未満であると耐消耗性の向上効果が減少する。ま

た、0.50重量%を越えると、Niが内部酸化処理前にAg合金中に偏析し、内部酸化後には粗大なNiO粒子を析出させ、それが接触抵抗増加等の原因となるからである。この場合において、Niの代わりにFe、Coを使用することも可能で、これら金属でもNiと同様の耐消耗性の向上に寄与するものである。Zn及びCuの含有範囲については、上記した理由と同様であるため省略する。

以上で説明した本発明に係るAg-ZnO系電気接点材料の製造方法により得られた電気接点材料は、上述したようにAg中のZnOが、従来の内部酸化法では実現できないレベルの、均一且つ微細な分散状態であるため、優れた低接触抵抗性を維持し、耐溶着性及び耐消耗性を向上されたものとなる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例3の断面組織写真である。図2は、実施例11の断面組織写真である。図3は、実施例16の断面組織写真である。図4は、従来例2の断面組織写真である。図5は、従来例5の断面組織写真である。図6は、従来例7の断面組織写真である。図7は、比較例1の断面組織写真である。図8は、比較例2の断面組織写真である。図9は、実施例11の耐久試験後の断面組織写真(×50)である。図10は、図9の一部を拡大した断面組織写真(×400)である。図11は、比較例3の耐久試験後の断面組織写真(×50)である。図12は、図11の一部を拡大した断面組織写真(×400)である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の一実施形態について、以下に記載する実施例により説明する。実施例1～17は表1に示す合金組成(重量%で表示)で得られたAg-ZnO系電気接点材料であり、従来例1～8、比較例1～2は、実施例と比較するための電気接点材料を示している。

【表 1】

	内部酸化処理前の合金組成				断面組織 の状態	硬度値 (HV) [加工前]
	A g	Z n	C u	N i		
実施例 1	残	6. 0			均一、微細	101. 4
実施例 2	残	7. 0			均一、微細	102. 1
実施例 3	残	8. 0			均一、微細	100. 7 [94. 2]
実施例 4	残	8. 5			均一、微細	109. 3
実施例 5	残	9. 0			均一、微細	108. 7
実施例 6	残	10. 0			均一、微細	98. 3
実施例 7	残	6. 0	0. 3		均一、微細	100. 5
実施例 8	残	6. 0	0. 5		均一、微細	96. 7
実施例 9	残	7. 0	0. 3		均一、微細	103. 2
実施例 10	残	7. 0	0. 5		均一、微細	101. 8
実施例 11	残	8. 0	0. 3		均一、微細	96. 8
実施例 12	残	8. 0	0. 5		均一、微細	106. 9
実施例 13	残	8. 0	1. 0		均一、微細	105. 3 [89. 6]
実施例 14	残	8. 0	2. 0		均一、微細	105. 6
実施例 15	残	8. 0	0. 3	0. 1	均一、微細	108. 4 [89. 9]
実施例 16	残	8. 0	0. 3	0. 2	均一、微細	108. 0
実施例 17	残	8. 0	0. 3	0. 4	均一、微細	108. 3
従来例 1	残	6. 0			縞状	86. 7
従来例 2	残	8. 0			縞状	92. 8
従来例 3	残	10. 0			縞状	91. 7
従来例 4	残	6. 0	0. 3		縞状	88. 9
従来例 5	残	8. 0	0. 3		縞状	99. 5
従来例 6	残	8. 0	2. 0		縞状	96. 3
従来例 7	残	8. 0	0. 3	0. 2	縞状	89. 9
従来例 8	残	8. 0	0. 3	0. 4	縞状	99. 0

比較例 1	残	8.0		分散	77.3
比較例 2	残	8.0	0.28	分散	80.5

この実施例 1 ～ 17 に示す Ag-ZnO 系電気接点材料は以下に示す製造方法により得られたものである。各実施例の Ag-ZnO 系電気接点材料は、通常の高周波溶解炉を用い、各組成の Ag-Zn 系合金を溶製後、インゴットに鋳造して熱間押し出し加工により、 $\phi 6$ mm の線材とした。続いて、その線材を 700 °C で焼鈍しながら $\phi 2$ mm まで引き延ばし加工を行い、長さ 2 mm で切断することで、 $\phi 2$ mm × 2 mm L のチップを作成した。このチップを酸素圧 5 気圧、温度 800 °C で 48 時間、内部酸化処理を行い、内部酸化処理後のチップを集め、圧縮成型して、 $\phi 50$ mm の円柱ビレットを形成した。

そして、この円柱ビレットを、円筒容器に納め、円柱長手方向から圧力を加えることで、円柱ビレットを圧縮加工した。この圧縮加工では、円柱ビレットの側面が円筒容器によって拘束されているため、円柱長手方向における変形は可能であるが、それと垂直方向になる円柱側面方向への変形はできないようにされている。この圧縮加工に続いて、750 °C、4 時間の焼結処理を行った。この圧縮加工及び焼結処理は、4 回繰り返して行った。

この圧縮加工及び焼結処理を施したビレットは、熱間押し出し加工により、 $\phi 7$ mm の線材に形成した（押出面積比約 51 : 1）。続いて、線引き加工にて直径 2.3 mm の線材とし、ヘッダーマシンによって、頭径 3.5 mm、頭厚 1 mm のリベット接点を作成した。

従来例 1 ～ 2 の電気接点材料は、本発明者らの従来の内部酸化法によって製造したものであり、通常の高周波溶解炉を用い、各組成の Ag-Zn 系合金を溶製後、インゴットに鋳造して熱間押し出し加工により、 $\phi 2.3$ mm の線材とした。そして、その線材を酸素圧 5 気圧、温度 800 °C で 48 時間、内部酸化処理を行ったものである。さらに、比較例 1 ～ 2 の電気接点材料は、粉末冶金法により製造したものであり、金属量換算で表 1 に記載した組成量となるように、Ag 及び ZnO、CuO の粉末を準備し、焼結温度 750 °C、

成型圧力 200 t の条件で製造したものである。

ここで、実施例についての断面組織及び物性について説明する。代表的なものとして図 1～3 に、実施例 3、11、16 についての押出加工後の線材にした状態の断面組織写真を示している。図 4～6 は従来例 2、5、7 の断面組織写真を、図 7 及び図 8 は比較例 1 及び 2 の断面組織写真を示している。これらの断面写真は金属顕微鏡で 400 倍の倍率で観察してものである。

さらに、表 1 には、各実施例、従来例、比較例の電気接点材料断面におけるビッカース硬度値（荷重 200 g f）を示している。実施例の硬度値の中で [] 内に記載している値は、押出加工直前の状態のものを示している。

実施例 3、11、16 については、押出加工直前の状態で、Ag 中の ZnO 等の酸化物が図 4～6 と同じように縞状に分散した状態で確認された。この縞状の酸化物の分散状態が、押出加工後には図 1～3 に示すように、極めて微細に、且つ、均一に分散していることが確認された。このことは、表 1 に記載する他の実施例においても同様の結果であった。また、図 4～6 に示す従来例では、縞状に ZnO が分散していることが確認された。そして、図 6 及び図 7 に示すように粉末冶金法にて得られた比較例では、ある程度の均一性を有した状態で、ZnO が Ag 中に分散していることが確認された。しかしながら、実施例における図 1～3 が示しているように、比較例での酸化物の分散状態に比べ、図 1～3 の酸化物の分散状態の方が、より均一で微細な状態であることが確認された。

また、表 1 に示すビッカース硬度値見ると判るように、各実施例の硬度は、従来例及び比較例の硬度と比べると、明らかに大きな値を示していた。このことから、実施例の電気接点材料が、ZnO の微細分散効果によって、硬化されていることが判明した。

次に、リベット接点での耐久試験結果について説明する。従来例 11 のリベット接点を、リレーに組み込み、表 2 に示す TV 規格で定められた TV-8 条件により耐久試験を行った。対比用のサンプルとして、12 重量 % Cd - 残部 Ag の組成である合金を従来例と同じ製法で内部酸化処理したものを作成し、同形状のリベット接点に加工したものを使用した（比較例 3）。こ

の比較例 3 の電気接点材料の断面組織は、比較的均一且つ微細に酸化物が分散しているものである。

【表 2】

耐 久 試 験 条 件	
試験電圧	A C 1 2 0 V
突入電流	1 1 7 A
定常電流	8 A
負荷	タンクステンフィラメントランプ
開閉頻度	1 0 回／分

表 2 に示す条件で 4 万回の開閉を行った後、実施例 1 1 及び比較例 3 のリベット接点部における断面組織を観察した結果を図 9～図 12 に示す。図 9 (倍率 50 倍) 及び図 10 (倍率 400) は実施例 1 1 の接点部の断面組織写真を、図 11 (倍率 50 倍) 及び図 12 (倍率 400) は比較例 3 の接点部の断面組織写真を示したもので、(a) は可動側、(b) は固定側の接点部の断面を示している。図 9 (a) (b) が示すように、実施例 1 1 では、その接点表面が平滑に保たれていることに比べ、比較例 3 の場合、図 11 (a) (b) が示すように、かなりの凹凸が生じて荒れた表面となっていることが確認された。この接点部を拡大した図 10、図 12 を見ると判るように、実施例 1 1 では縞状に酸化物 (写真黒色部) が堆積することはあまりなく、良好な組織状態を維持していることが確認されたが、比較例 3 の場合、接点表面側に酸化物 (写真黒色部) が縞状に堆積し変質している状態が確認された。

この耐久試験結果より、実施例 1 1 の電気接点材料は、従来の電気接点材料のなかで好適なものとして用いられている Cd 系のものと比較しても、耐溶着性、耐消耗性に優れていることが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明の $Ag - ZnO$ 系電気接点材料の製造方法によると、 ZnO が、 より均一且つ微細に Ag 中に分散させることができ、 耐溶着性及び耐消耗性を向上させることができる。 そして、 製造コストをも低減することができる。

請求の範囲

1. 所定組成量のAgとZnとを溶解鋳造したAg-Zn合金を内部酸化処理して、Ag中にZnOを分散させるものであるAg-ZnO系電気接点材料の製造方法において、

金属重量換算で、Znが5～10重量%、Agが残部である溶解鋳造したAg-Zn合金を、小片化して内部酸化処理した後、内部酸化された小片を集め圧縮成形してビレットを形成し、そのビレットに圧縮加工及び焼結処理を施し、その後、押出加工することによって、Ag中にZnOを均一に微細分散させるようにしたことを特徴とするAg-ZnO系電気接点材料の製造方法。

2. 所定組成量のAg、Zn、Cuを溶解鋳造したAg-Zn-Cu合金を内部酸化処理して、Ag中にZnOを分散させるものであるAg-ZnO系電気接点材料の製造方法において、

金属重量換算で、Znが5～10重量%、Cuが0.01～3.00重量%、Agが残部である溶解鋳造したAg-Zn-Cu合金を、小片化して内部酸化処理した後、内部酸化された小片を集め圧縮成形してビレットを形成し、そのビレットに圧縮加工及び焼結処理を施し、その後、押出加工することによって、Ag中にZnOを均一に微細分散させるようにしたことを特徴とするAg-ZnO系電気接点材料の製造方法。

3. 所定組成量のAg、Zn、Cu、Niを溶解鋳造したAg-Zn-Cu-Ni合金を内部酸化処理して、Ag中にZnOを分散させるものであるAg-ZnO系電気接点材料の製造方法において、

金属重量換算で、Znが5～10重量%、Cuが0.01～3.00重量%、Niが0.01～0.50重量%、Agが残部である溶解鋳造したAg-Zn-Cu-Ni合金を、小片化して内部酸化処理した後、内部酸化された小片を集め圧縮成形してビレットを形成し、そのビレットに圧縮加工及び焼結処理を施し、その後、押出加工することによって、Ag中にZnOを均

ーに微細分散させるようにしたことを特徴とするAg-ZnO系電気接点材料の製造方法。

4. 請求の範囲1～3に記載されたAg-ZnO系電気接点材料の製造方法によって得られた電気接点材料。

図 1

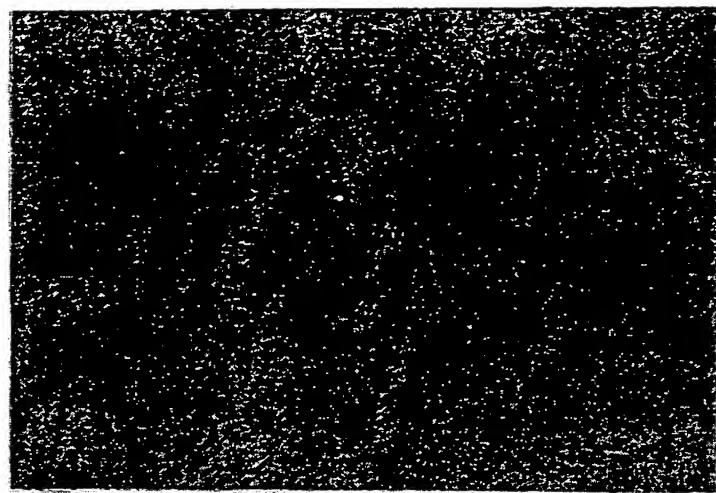


図 2

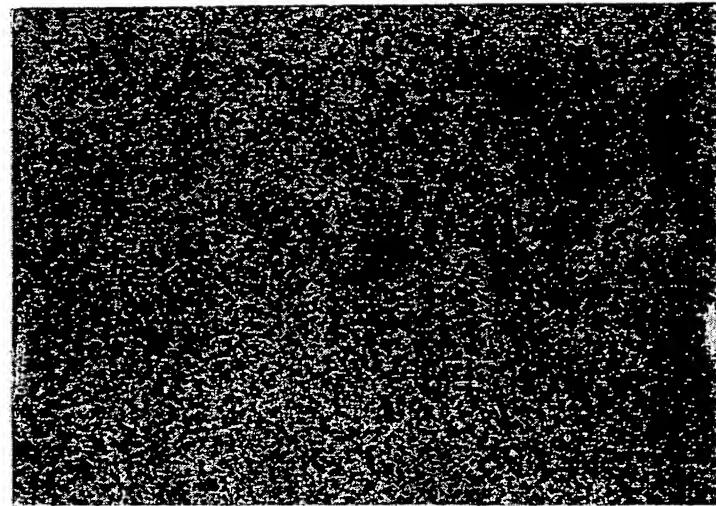


図 3

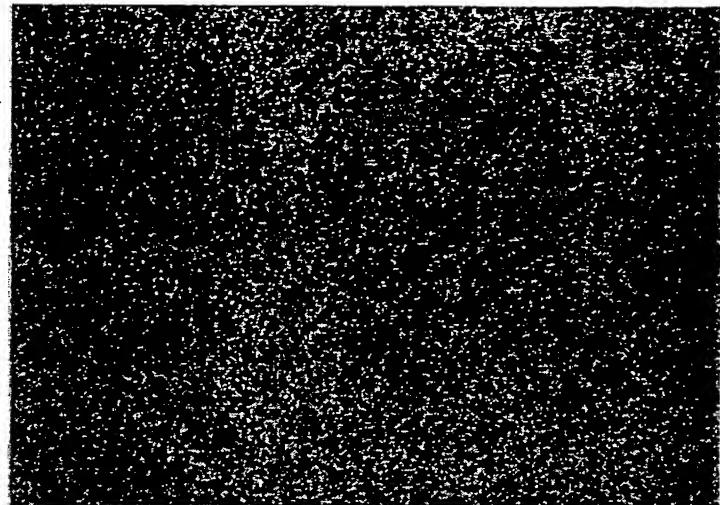


図 4

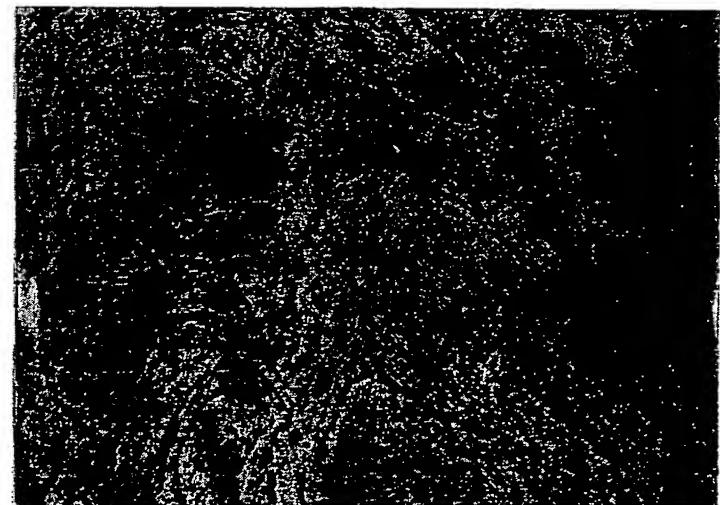


図 5

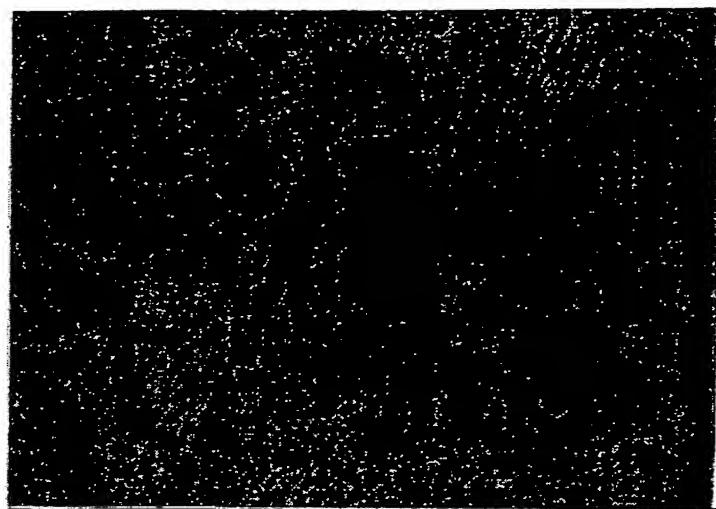


図 6

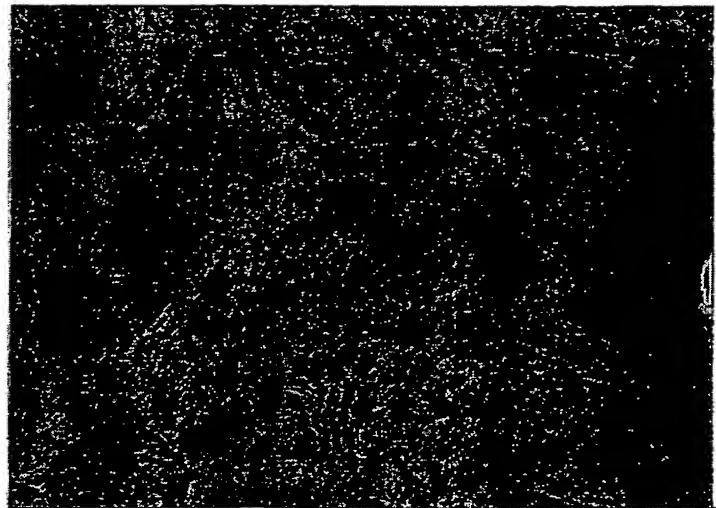


図 7

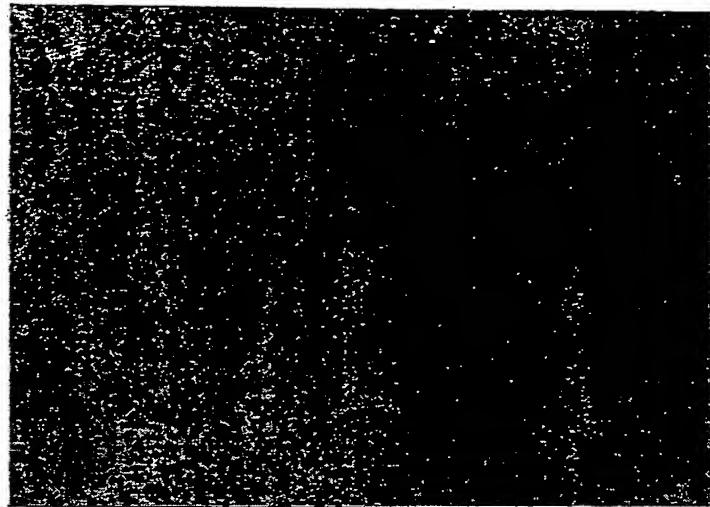


図 8

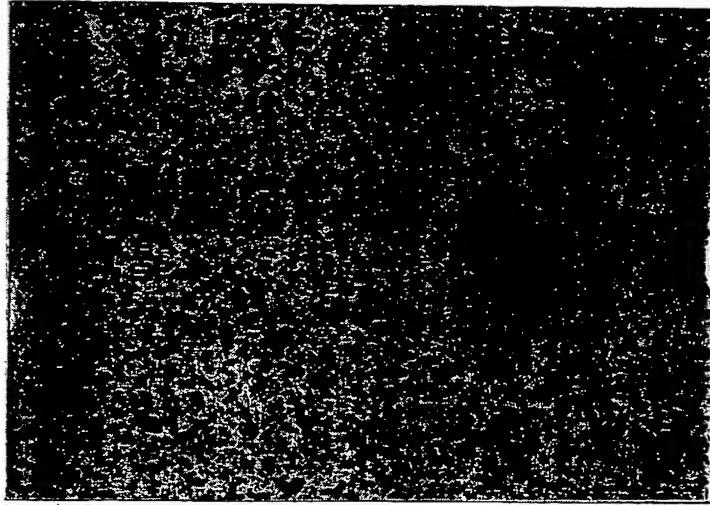
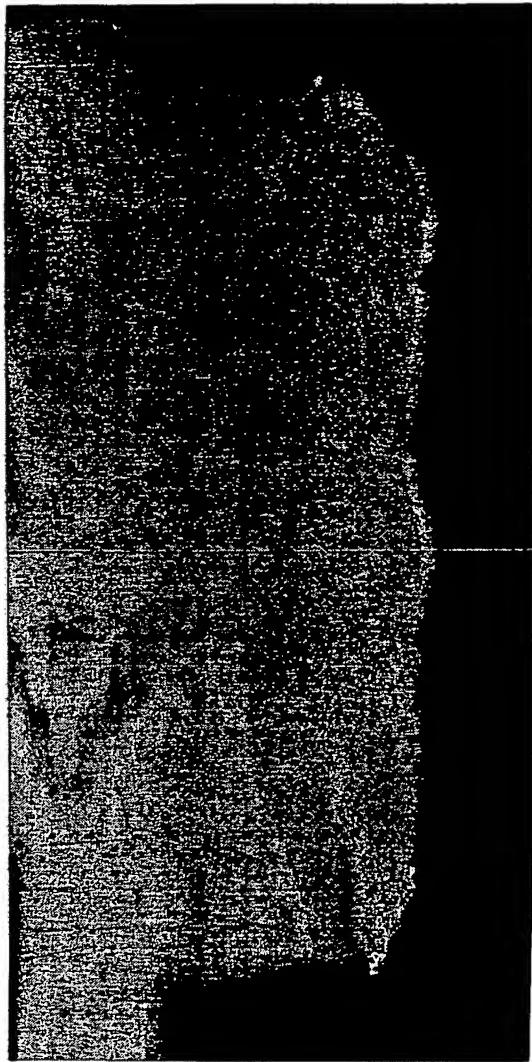


図 9

(a)



(b)

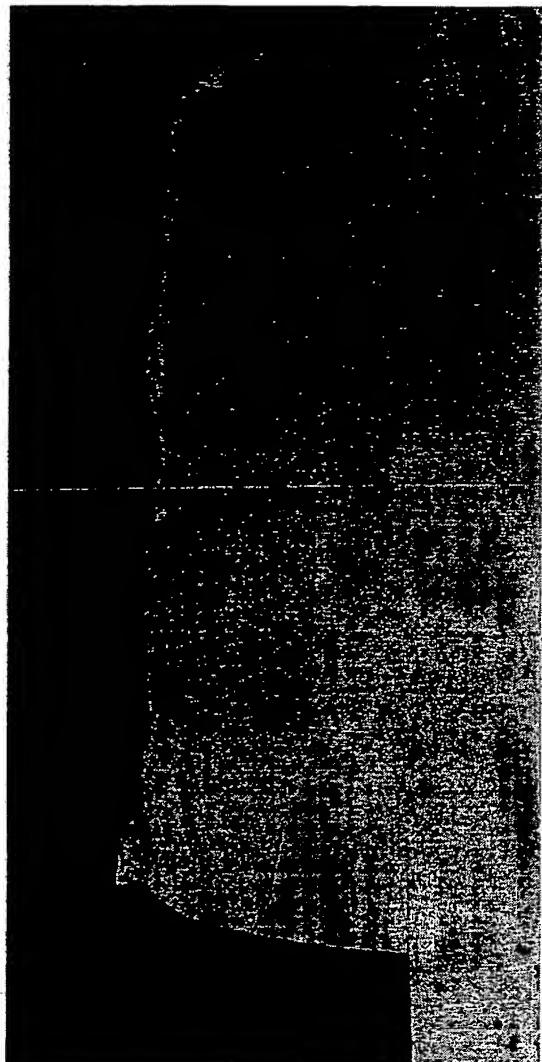
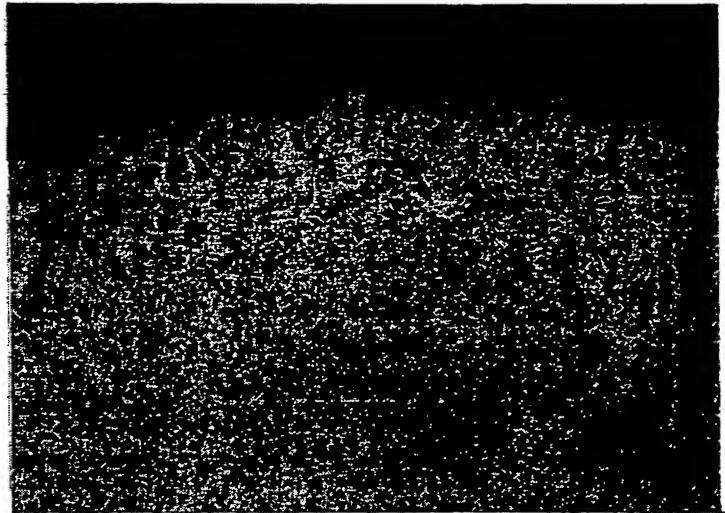


図 1 0

(a)



(b)

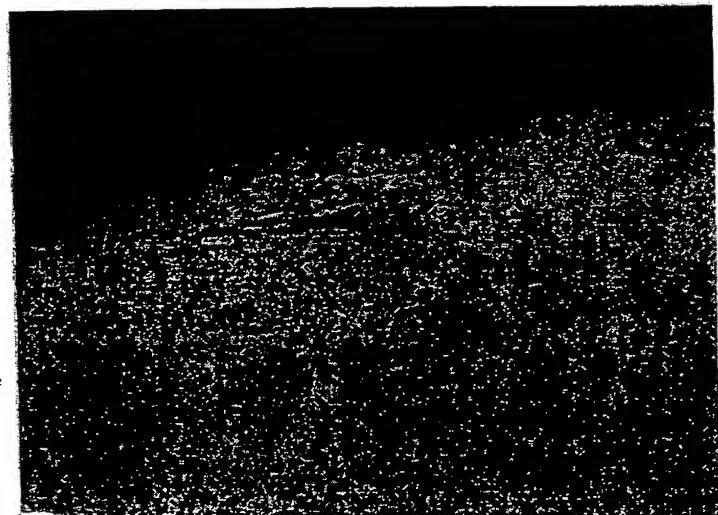
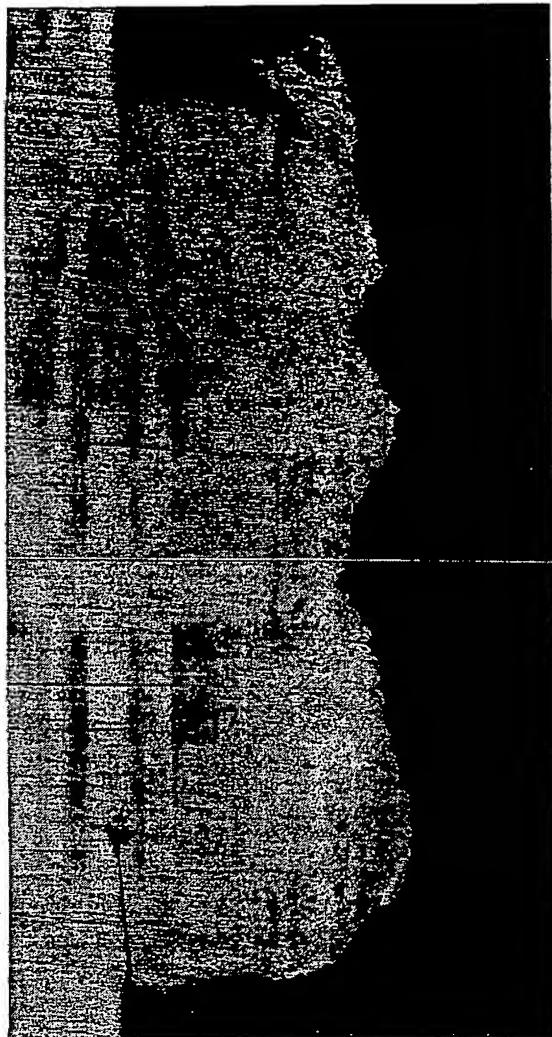


図 1 1

(a)



(b)

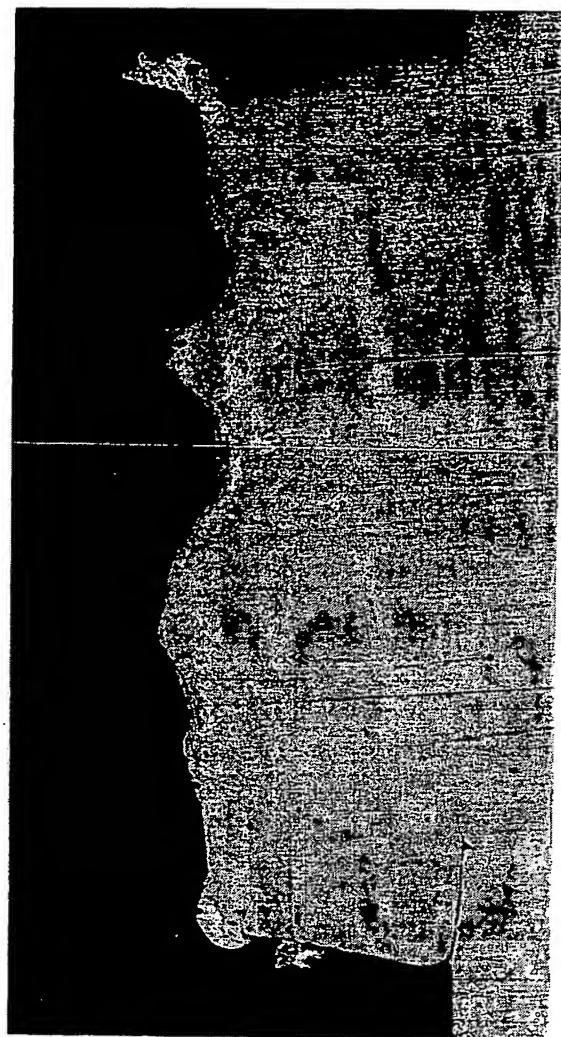
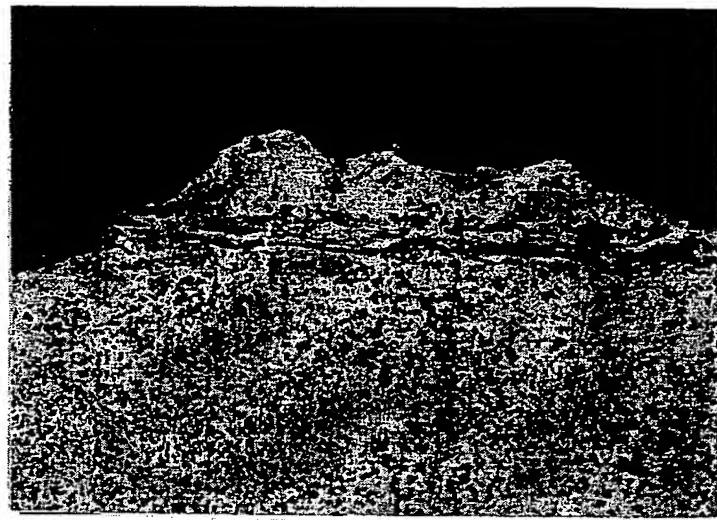
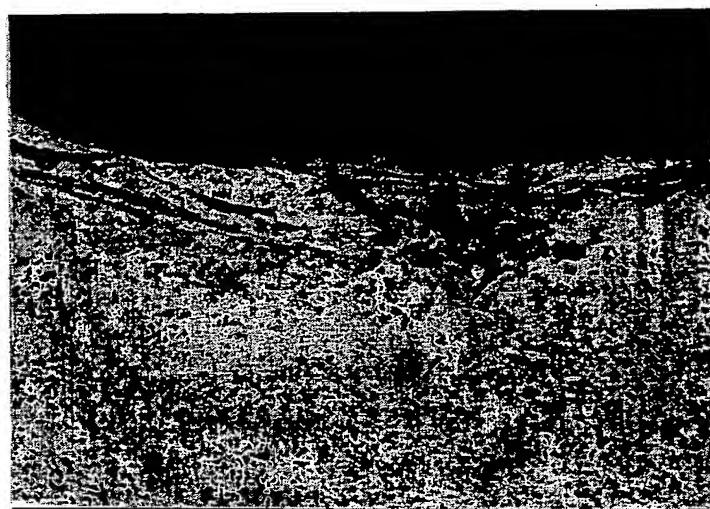


図 1 2

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' H01H11/04, H01H1/02, C22C5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' H01H11/04, H01H1/02, C22C5/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 49-89192, A (Siemens AG, AGFA-Gevaert AG), 26 August, 1974 (26.08.74) & DE, 2260559, A1 & FR, 2209993, A & BR, 7309654, A & AT, 975173, A & US, 3954459, A & GB, 1438309, A & CH, 588152, A & SE, 402469, C	1, 4 2-3
A	JP, 6-336630, A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 06 December, 1994 (06.12.94) (Family: none)	1-4
A	JP, 56-139220, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 30 October, 1981 (30.10.81) (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2000 (04.07.00)Date of mailing of the international search report
25 July, 2000 (25.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02584

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl' H01H11/04, H01H1/02, C22C5/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl' H01H11/04, H01H1/02, C22C5/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 49-89192, A (シーメンス、アクチングゼルシャフト), 26. 8月. 1974 (26. 08. 74) & DE, 2260559, A1 & FR, 2209993, A & BR, 7309654, A & AT, 975173, A & US, 3954459, A & GB, 1438309, A & CH, 588152, A & SE, 402469, C	1, 4 2-3
A	JP, 6-336630, A (田中貴金属工業株式会社), 6. 12月. 1994 (06. 12. 94) (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 56-139220, A (松下電器産業株式会社), 30. 10月. 1981 (30. 10. 8 1) (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.07.00	国際調査報告の発送日 25.07.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松下 聰 電話番号 03-3581-1101 内線 3372

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.